

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): AMAKAWA, et al
Serial No.: not yet assigned
Filed: June 30, 2003
Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF XYLYLENEDIAMINE
AND/OR CYANOBENZYLAMINE
Group:

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

June 30, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2002-192157 filed July 1, 2002.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/nac
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-192157

[ST.10/C]:

[JP 2002-192157]

出 願 人

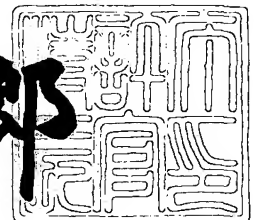
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032947

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-160

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C209/48

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社
 社新潟工場内

 【氏名】 天川 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県新潟市松浜町 3 5 0 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社
 社新潟工場内

 【氏名】 設楽 琢治

【特許出願人】

 【識別番号】 000004466

 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100117891

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 025737

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0102335

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒の存在下、フタロニトリルを液相で水素化してキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造するに際して、水素化反応液中に含まれるベンズアミド類の濃度が 0.35 wt % 以下であることを特徴とするキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

【請求項 2】 水素化反応液中に含まれるベンズアミド類の濃度が、0.07 wt % 以下である請求項 1 に記載のキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

【請求項 3】 ベンズアミド類が、3-シアノベンズアミドおよび／または 4-シアノベンズアミドである請求項 1 または 2 に記載のキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

【請求項 4】 触媒の存在下、フタロニトリルを液相で水素化してキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造するに際して、水素化反応液中の安息香酸類の濃度が 0.05 wt % 以下であることを特徴とするキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

【請求項 5】 安息香酸類が、3-シアノ安息香酸および／または 4-シアノ安息香酸である請求項 4 に記載のキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフタロニトリルの水素化によってキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造する方法に関する。キシリレンジアミンはポリアミド樹脂、硬化剤等の原料、およびイソシアネート樹脂等の中間原料として有用である。シアノベンジルアミンは医薬、農薬、高分子添加剤その他有機化合物の原

料、中間体として有用な化合物である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

フタロニトリルを触媒の存在下液相で水素化してキシリレンジアミンを製造する方法はよく知られている。

例えば特公昭 3 8 - 8 7 1 9 号公報にはフタロニトリルをアルコール系溶媒中で微量の苛性アルカリ剤と共にラネーニッケルやラネーコバルトを用い、オートクレープによる回分水素化反応を行い対応するジアミンを得ることが記載されている。特開昭 5 4 - 4 1 8 0 4 号公報にはフタロニトリルをアルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物またはアルコラートとラネーニッケルまたはラネーコバルト触媒の存在下、低級アルコールと環式炭化水素との混合溶媒中でオートクレープによる回分水素化反応により対応するジアミンを得ることが記載されている。また特開平 6 - 1 2 1 9 2 9 号公報にはイソフタロニトリルを R h - C o 系触媒によりメタノール、アンモニア溶媒中でオートクレープによる回分水素化反応を行い対応するジアミンを得ることが記載されている。また特公昭 5 3 - 2 0 9 6 9 号公報には N i - C u - M o 系触媒によりフタロニトリルを液相下水素で接触還元することが記載されており、固定床方式による連続水素化が例示されている。石油学会編プロセスハンドブック（1 9 7 8 年）にはキシリレンジアミンの工業的製造プロセスが記載されており、原料ニトリルは溶媒および触媒と一緒に水素化反応器に導入されスラリー下で水素化反応が行われている。特開 2 0 0 2 - 1 0 5 0 3 5 号公報にはキシレンのアンモ酸化反応により得られたフタロニトリルを有機溶媒と接触させて捕集し、有機溶媒に捕集したフタロニトリルを分離することなく液体アンモニアを加えて水素化反応させてキシリレンジアミンを製造する方法が記載されている。

【 0 0 0 3 】

フタロニトリルを触媒の存在下液相で水素化してシアノベンジルアミンを製造する方法に関しては、特開昭 4 9 - 8 5 0 4 1 号公報、特表平 6 - 5 0 7 9 0 9 号公報、特開平 9 - 4 0 6 3 0 号公報、特開平 1 0 - 2 0 4 0 4 8 号公報等に記載がある。

【 0 0 0 4 】

一方、キシリレンジアミンやシアノベンジルアミンの原料であるフタロニトリルの製造方法としてはキシレン等アルキル置換ベンゼンのアンモ酸化による方法、ジクロロベンゼン類とシアン化水素と反応させる方法、フタル酸類とアンモニアを反応させる方法等が挙げられるが、工業的には主にキシレン等アルキル置換ベンゼンのアンモ酸化によって製造される。キシレンのアンモ酸化は特公昭49-45860号、特開昭49-13141号、特開昭63-190646号、特開平5-170724号、特開平1-275551号、特開平5-170724号、特開平9-71561号等に記載の公知の触媒および方法で実施することができる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らはフタロニトリルの水素化によるキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミン製造の検討をすすめるうちに、前述した方法においては使用する原料や反応条件により収率や触媒寿命がばらつくことを発見した。

本発明の目的はフタロニトリルの水素化によりキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造するに際して、高収率、長い触媒寿命をもって安定的に、且つ経済的にキシリレンジアミンを製造する方法を提供することである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、フタロニトリルの水素化において水素化反応液中のベンズアミド類あるいは安息香酸類の存在が収率や触媒寿命に影響を与えること、更にこれらの濃度を特定値以下とすることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 0 7 】

すなわち本発明は以下の発明に関する。

(1) 触媒の存在下、フタロニトリルを液相で水素化してキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造するに際して、水素化反応液中に含ま

れるベンズアミド類の濃度が0.35wt%以下であることを特徴とするキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

(2) 触媒の存在下、フタロニトリルを液相で水素化してキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造するに際して、水素化反応液中の安息香酸類の濃度が0.05wt%以下であることを特徴とするキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。本発明におけるフタロニトリルとはベンゼン環にニトリル基が2個置換しているものを指し、例えばイソフタロニトリル、テレフタロニトリル等が挙げられる。またニトリル基の他にフッ素、塩素などのハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、またはメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が置換している化合物、例えば2-クロロテレフタロニトリル、5-メチルイソフタロニトリル、4-メチルイソフタロニトリルなども使用することができる。これらの水素化反応させることにより対応するキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンが得られる。

【0009】

本発明では、水素化反応を液相条件下で行い、その際、反応溶媒を用いることが好ましい。反応溶媒としては水素化反応条件下で安定な種々の溶媒を使用することができる。具体的にはトルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の低級脂肪族アミド系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、アンモニア等が挙げられる。またこれらの溶媒から2種類以上を選択して併用してもよい。アンモニアを用いることで収率を高めることができるため、溶媒の一部にアンモニアを選択するのが好ましい。溶媒の使用量はフタロニトリル1重量部に対して1～99重量部の範囲、好ましくは1.5～99重量部である。

【0010】

水素化反応に用いられる水素は反応に関与しない不純物、例えばメタン、窒素

等を含んでいても良いが、不純物濃度が高いと必要な水素分圧を確保するために反応全圧を高める必要があり工業的に不利となるため、水素濃度は50mol%以上が好ましい。

【0011】

水素化反応の触媒としては公知の担持金属触媒、非担持金属触媒、ラネー触媒、貴金属触媒等を使用できる。特にニッケル、コバルト、あるいはパラジウムを含有する触媒が好適に用いられる。

【0012】

また、本発明においては、水素化反応に際し、反応促進や収率向上等の目的で添加剤を加えてもよい。添加剤としては、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物やアルコール等が挙げられ、具体的には水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0013】

水素化反応の形式は固定床、懸濁床のいずれも可能である。また回分式、連続式の何れの方式も可能である。水素化反応の反応温度は20～200℃、好ましくは30～180℃であり、反応圧力は1～30MPa、好ましくは3～20MPaである。

【0014】

本発明においては水素化反応液に含まれるベンズアミド類の濃度を0.35wt%以下とすることで水素化反応を好適に行うことが可能となる。ベンズアミド類の濃度がこれより高いとキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミン収率が著しく低下する。さらに水素化反応液に含まれるベンズアミド類の濃度を0.07wt%以下とすることでベンズアミド類による触媒の失活が抑制され、触媒寿命を長く保つことができる。特にキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを工業的に製造する場合には触媒寿命はきわめて重要であり、水素化反応液に含まれるベンズアミド類の濃度を0.07wt%以下とすることが望ましい。

【0015】

また本発明においては水素化反応液に含まれる安息香酸類の濃度を0.05wt%

t %以下とすることで水素化反応を好適に行うことが可能となる。安息香酸類の濃度がこれより高いとキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミン収率が低下する上に触媒寿命が短くなる。

【 0 0 1 6 】

前記ベンズアミド類としては3-シアノベンズアミド、4-シアノベンズアミド、イソフタルアミド、メタトルアミド、パラトルアミド、ベンズアミド等が挙げられる。また前記安息香酸類としては3-シアノ安息香酸、4-シアノ安息香酸、3-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸、安息香酸等が挙げられる。本発明における安息香酸類の範疇には遊離の安息香酸類の他に塩の形態の安息香酸類も含まれる。例えば、上に例示した安息香酸類のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩等のアルカリ塩およびアルカリ土類塩、アンモニウム塩、およびキシリレンジアミンやシアノベンジルアミン等のアミン類との塩等が挙げられる。これらのベンズアミド類および安息香酸類は主に原料フタロニトリルに由来するものであり、通常は原料フタロニトリル中のベンズアミド類および安息香酸類の濃度を管理することで本発明の効果が得られる。特にフタロニトリルがイソフタロニトリルまたはテレフタロニトリルであるときは、ベンズアミド類としては主に3-シアノベンズアミドあるいは4-シアノベンズアミドが、安息香酸類としては主に3-シアノ安息香酸あるいは4-シアノ安息香酸がしばしば含有されている。従って、これらのシアノベンズアミドあるいはシアノ安息香酸類については、特に着目して管理することが好ましい。

【 0 0 1 7 】

ベンズアミド類や安息香酸類を含有するフタロニトリルは蒸留など公知の精製方法によって精製して、ベンズアミド類や安息香酸類の含量を低減させることが可能である。

【 0 0 1 8 】

本発明における水素化反応液とは水素化反応器中で実際に触媒と接触する組成液を指す。即ち、反応器に供給され、反応器中で液体として存在する成分（以下、液体成分と称す）から成り、ガス成分および触媒を除いたものである。固定床連続流通式反応または懸濁床連続流通式反応の場合は、反応器に供給される成分

のうち、水素等のガス成分および触媒を除いたすべての液体成分を合わせたものであり、一般には単位時間当りの供給量として定義される。通常は、フタロニトリルおよび溶媒で構成され、反応促進等の目的で、前記添加剤を使用する場合には、この添加剤も含まれる。回分式および半回分式の場合は、反応器に仕込まれる液体成分の総量であり、フタロニトリルおよび溶媒、あるいは更に添加剤からなる。

【 0 0 1 9 】

フタロニトリルの水素化反応においては使用する触媒種、反応温度、圧力、反応時間等の反応条件を調整することでキシリレンジアミンとシアノベンジルアミンの選択性を制御することが可能である。シアノベンジルアミンを選択的に製造する技術としては、例えば特開昭 4 9 - 8 5 0 4 1 号公報に記載されているパラジウム触媒を用いてフタロニトリルからシアノベンジルアミンを選択的に製造する方法が利用できる。

【 0 0 2 0 】

反応で生成したキシリレンジアミンおよびシアノベンジルアミンは蒸留等の公知の方法によって精製可能である。ただしキシリレンジアミンとシアノベンジルアミンが共存する場合、両者は沸点差が小さく一般に通常の蒸留による両者の分離は困難である。シアノベンジルアミンを目的物としてフタロニトリルの水素化を実施する場合、一般にキシリレンジアミンの副生成が避けられないため、高純度のシアノベンジルアミンを取得するためには得られた反応生成物からキシリレンジアミンを分離する必要がある。キシリレンジアミンとシアノベンジルアミンを分離するには、シアノベンジルアミンの水和物を生成させる公知の方法（英国特許第 8 1 4 6 3 1 号、特開 2 0 0 0 - 2 7 3 0 7 7 号公報等）を利用することができる。

【 0 0 2 1 】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【 0 0 2 2 】

＜触媒調製＞

硝酸ニッケル6水和物 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 305.0 g、硝酸銅3水和物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 6.5 g および硝酸クロム9水和物 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 7.1 g を40℃の純水1 kg に溶解し、さらに珪藻土29.6 g をこの水溶液に懸濁させながら40℃で攪拌した。この溶液に、炭酸ナトリウム Na_2CO_3 128.6 g を40℃の純水1 kg に溶解した水溶液をよく攪拌しながら注加して沈殿スラリーを調製した。このスラリーを80℃まで昇温し、30分同温度で保持する。こうして得られた沈殿スラリーを濾過洗浄し、沈殿物を得た。この沈殿物を110℃で1晩乾燥し、380℃18時間空気雰囲気下で焼成した。この焼成粉に3重量%グラファイトを混合し、3.0 mm $\phi \times 2.5$ mm に打錠成形した。この成型品を水素気流中400℃で還元した。還元後の成型品を希薄酸素ガス（酸素／窒素＝1／99（体積比））流通下、室温～40℃以下の温度で一晩酸化処理して安定化させた。さらに成型品を破碎して12～28 mesh に粒度を揃えた破碎触媒を得た。これを触媒Aとした。

【0023】

実施例1

容量100 ml のオートクレーブに、あらかじめ水素気流中200℃で還元して活性化させた触媒Aを4.0 g 仕込み、不純物として3-シアノベンズアミドを0.12 wt %、3-シアノ安息香酸を0.01 wt %含有するイソフタロニトリル12.8 g を仕込んだ。さらにメタノール16 g、液体アンモニア7 g を仕込んだ後、水素で20 MPa（ゲージ）に加圧した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は0.043 wt %、安息香酸類濃度は0.004 wt %である。このオートクレーブを80℃で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は99.6 mol %であり、メタキシリレンジアミンの収率は75.7 mol %であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、3-シアノベンジルアミンの収率は0.3 mol %であった。

【0024】

実施例2

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として3-シアノベンズアミドを0.84wt%、3-シアノ安息香酸を0.01wt%含有するイソフタロニトリル12.8gを使用する以外は実施例1と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は0.30wt%、安息香酸類濃度は0.004wt%である。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は99.2mol%であり、メタキシリレンジアミンの収率は74.8mol%であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、3-シアノベンジルアミンの収率は0.3mol%であった。

【0025】

実施例3

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として3-シアノベンズアミドを0.12wt%、3-シアノ安息香酸を0.12wt%含有するイソフタロニトリル12.8gを使用する以外は実施例1と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は0.043wt%、安息香酸類濃度は0.043wt%である。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は99.4mol%であり、メタキシリレンジアミンの収率は74.1mol%であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、3-シアノベンジルアミンの収率は0.2mol%であった。

【0026】

実施例4

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として4-シアノベンズアミドを0.14wt%、4-シアノ安息香酸を0.01wt%含有するテレフタロニトリル12.8gを使用する以外は実施例1と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は0.05wt%、安息香酸類濃度は0.004wt%である。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところテレフタロニトリルの転化率は99.2mol%であり、パラキシリレンジアミンの収率は76.3mol%であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、4-シアノベンジルアミンの収率は0.4mol%であった。

【0027】

比較例 1

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として 3-シアノベンズアミドを 2.11 wt %、3-シアノ安息香酸を 0.01 wt % 含有するイソフタロニトリル 12.8 g を使用する以外は実施例 1 と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は 0.75 wt %、安息香酸類濃度は 0.004 wt % である。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は 99.3 mol % であり、メタキシリレンジアミンの収率は 70.2 mol % であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、3-シアノベンジルアミンの収率は 0.5 mol % であった。

【0028】

比較例 2

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として 3-シアノベンズアミドを 5.36 wt %、3-シアノ安息香酸を 0.01 wt % 含有するイソフタロニトリル 12.8 g を使用する以外は実施例 1 と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は 1.92 wt %、安息香酸類濃度は 0.004 wt % である。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は 99.1 mol % であり、メタキシリレンジアミンの収率は 69.9 mol % であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、3-シアノベンジルアミンの収率は 0.9 mol % であった。

【0029】

比較例 3

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として 3-シアノベンズアミドを 3.42 wt %、3-シアノ安息香酸を 0.24 wt % 含有するイソフタロニトリル 12.8 g を使用する以外は実施例 1 と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は 1.22 wt %、安息香酸類濃度は 0.086 wt % である。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は 99.2 mol % であり、メタキシリレンジアミンの収率は 64.3 mol % であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、3-シアノベンジルアミンの収率は 0.7 mol % 以下であった。

【 0 0 3 0 】

比較例 4

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として 4-シアノベンズアミドを 3.36 wt %、4-シアノ安息香酸を 0.20 wt % 含有するテレフタロニトリル 12.8 g を使用する以外は実施例 1 と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は 1.20 wt %、安息香酸類濃度は 0.072 wt % である。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところテレフタロニトリルの転化率は 99.2 mol % であり、パラキシリレンジアミンの収率は 64.1 mol % であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であり、4-シアノベンジルアミンの収率は 0.6 mol % であった。

【 0 0 3 1 】

実施例 5

触媒 A 33 g を管状反応管（内径 10 mm、充填高さ 420 mm）に充填した。触媒を水素気流下 200℃ で還元して活性化させた後、不純物として 3-シアノベンズアミドを 0.11 wt %、3-シアノ安息香酸を 0.01 wt % 含有するイソフタロニトリル（粗製 IPN と称す）、メタキシレン（MX と称す）、アンモニア（NH₃ と称す）の混合液で、組成が粗製 IPN : MX : NH₃ = 1 : 2 : 7（重量比）のものを、55 g/h の速度で反応管上方から供給し、反応圧力 15 MP で水素ガスを圧入し、水素化反応を連続的に行った。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は 0.011 wt %、安息香酸類濃度は 0.001 wt % である。反応温度を 75℃ に保持し反応器から反応液を取り出し、得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところメタキシリレンジアミンの収率は 90.9 mol % であった。

触媒寿命を確認するために、上記収率を維持するように温度のみを上昇させて反応を継続し、反応温度が 90℃ に達する日数を確認したところ、21 日目に反応温度が 90℃ に到達した。

【 0 0 3 2 】

実施例 6

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として 3-シアノベンズアミドを 0

、 6 3 w t %、 3 - シ ア ノ 安 息 香 酸 を 0 . 0 1 w t % 含 有 す る イ ソ フ タ ロ ニ ト リ ル 使 用 す る 以 外 は 実 施 例 5 と 同 じ 条 件 で 実 施 し た 。 水 素 化 反 応 液 に 含 ま れ る ベ ン ズ ア ミ ド 類 濃 度 は 0 . 0 6 3 w t %、 安 息 香 酸 類 濃 度 は 0 . 0 0 1 w t % で あ る 。 反 応 温 度 を 7 5 ℃ に 保 持 し 反 応 器 か ら 反 応 液 を 取 り 出 し、 得 ら れ た 反 応 液 を ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー で 分 析 し た と ころ メ タ キ シ リ レ ン ジ ア ミ ン の 収 率 は 8 9 . 4 m o l % で あ っ た 。

触媒寿命を確認するために、上記収率を維持するように温度のみを上昇させて反応を継続し、反応温度が90℃に達する日数を確認したところ、18日目に反応温度が90℃に到達した。

【 0 0 3 3 】

実施例 7

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として3 - シ ア ノ ベ ン ズ ア ミ ド を 0 . 1 2 w t %、 3 - シ ア ノ 安 息 香 酸 を 0 . 1 2 w t % 含 有 す る イ ソ フ タ ロ ニ ト リ ル 使 用 す る 以 外 は 実 施 例 5 と 同 じ 条 件 で 実 施 し た 。 水 素 化 反 応 液 に 含 ま れ る ベ ン ズ ア ミ ド 類 濃 度 は 0 . 0 1 2 w t %、 安 息 香 酸 類 濃 度 は 0 . 0 1 2 w t % で あ る 。 反 応 温 度 を 7 5 ℃ に 保 持 し 反 応 器 か ら 反 応 液 を 取 り 出 し、 得 ら れ た 反 応 液 を ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー で 分 析 し た と ころ メ タ キ シ リ レ ン ジ ア ミ ン の 収 率 は 8 8 . 8 m o l % で あ っ た 。

触媒寿命を確認するために、上記収率を維持するように温度のみを上昇させて反応を継続し、反応温度が90℃に達する日数を確認したところ、17日目に反応温度が90℃に到達した。

【 0 0 3 4 】

実施例 8

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として3 - シ ア ノ ベ ン ズ ア ミ ド を 1 . 1 4 w t %、 3 - シ ア ノ 安 息 香 酸 を 0 . 0 2 w t % 含 有 す る イ ソ フ タ ロ ニ ト リ ル 使 用 す る 以 外 は 実 施 例 5 と 同 じ 条 件 で 実 施 し た 。 水 素 化 反 応 液 に 含 ま れ る ベ ン ズ ア ミ ド 類 濃 度 は 0 . 1 1 4 w t %、 安 息 香 酸 類 濃 度 は 0 . 0 0 2 w t % で あ る 。 反 応 温 度 を 7 5 ℃ に 保 持 し 反 応 器 か ら 反 応 液 を 取 り 出 し、 得 ら れ た 反 応 液 を ガ ス ク ロ マ ト グ ラ フ ィ ー で 分 析 し た と ころ メ タ キ シ リ レ ン ジ ア ミ ン の 収 率 は 8 7 .

8 mol %であった。

触媒寿命を確認するために、上記収率を維持するように温度のみを上昇させて反応を継続し、反応温度が90℃に達する日数を確認したところ、12日目に反応温度が90℃に到達した。

【0035】

比較例5

水素化原料フタロニトリルとして、不純物として3-シアノベンズアミドを12.0 wt %、3-シアノ安息香酸を0.89 wt %含有するイソフタロニトリル使用する以外は実施例5と同じ条件で実施した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は1.20 wt %、安息香酸類濃度は0.089 wt %である。反応温度を75℃に保持し反応器から反応液を取り出し、得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところメタキシリレンジアミンの収率はわずか59 mol %であった。反応温度を75～100℃の範囲で調整したがメタキシリレンジアミンの収率は高々70.8 mol %（反応温度92℃）であった。

【0036】

実施例9

市販の活性炭担持パラジウム触媒（東洋シーシーアイ株式会社製 PDC-300、パラジウム担持量3 wt %）を水素還元して活性化させた。容量100 mlのオートクレーブに活性化させた触媒3.0 gを仕込み、不純物として3-シアノベンズアミドを0.12 wt %、3-シアノ安息香酸を0.12 wt %含有するイソフタロニトリル12.8 gを仕込んだ。さらに液体アンモニア37 g、水酸化ナトリウム0.1 gを仕込んだ後、水素で20 MPa（ゲージ）に加圧した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は0.043 wt %、安息香酸類濃度は0.043 wt %である。このオートクレーブを50℃で30分間振とうした。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は99.0 mol %、3-シアノベンジルアミン収率76.0 mol %、メタキシリレンジアミン収率8.4 mol %であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であった。

【0037】

比較例 6

市販の活性炭担持パラジウム触媒（東洋シーシーアイ株式会社製 PDC-300、パラジウム担持量 3 wt %）を水素還元して活性化させた。容量 100 ml のオートクレーブに活性化させた触媒 3.0 g を仕込み、不純物として 3-シアノベンズアミドを 3.42 wt %、3-シアノ安息香酸を 0.24 wt % 含有するイソフタロニトリル 12.8 g を仕込んだ。さらに液体アンモニア 37 g、水酸化ナトリウム 0.1 g を仕込んだ後、水素で 20 MPa（ゲージ）に加圧した。水素化反応液に含まれるベンズアミド類濃度は 0.877 wt %、安息香酸類濃度は 0.062 wt % である。このオートクレーブを 50℃ で 30 分間振とうした。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところイソフタロニトリルの転化率は 92.0 mol %、3-シアノベンジルアミン収率 54.3 mol %、メタキシリレンジアミン収率 4.2 mol % であった。副生成物のほとんどは高沸点物質であった。

【0038】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明によればフタロニトリルの水素化によりキシリレンジアミンあるいはシアノベンジルアミンを製造するに際して、高収率、長い触媒寿命をもって安定的に、且つ経済的にキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造することが可能となる。従って本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フタロニトリルの水素化によりキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造するに際して、高収率、長い触媒寿命をもって安定的に、且つ経済的にキシリレンジアミンを製造する方法を提供する。

【解決手段】 触媒の存在下、フタロニトリルを液相で水素化してキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンを製造するに際して、水素化反応液中に含まれるベンズアミド類あるいは安息香酸類の濃度が特定値以下であることを特徴とするキシリレンジアミンおよび／またはシアノベンジルアミンの製造方法。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-192157
受付番号	50200961789
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月 1日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社